



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets⁴ : C01F 17/00, C30B 7/00, 29/16	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 87/ 04421 (43) Date de publication internationale: 30 juillet 1987 (30.07.87)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR87/00024 (22) Date de dépôt international: 22 janvier 1987 (22.01.87) (31) Numéro de la demande prioritaire: 86/00855 (32) Date de priorité: 22 janvier 1986 (22.01.86) (33) Pays de priorité: FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHONE-POULENC CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cédex (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement) : DEMAZEAU, Gérard [FR/FR]; 42, rue de Chouiney, F-33170 Gradignan (FR). MARTEL, Olivier [FR/FR]; 62, rue Mozart, F-59760 Grande-Synthe (FR). DEVALETTE, Michel [FR/FR]; 13, rue de Cotor, F-33170 Gradignan (FR). VERDON, Eric [FR/FR]; 292, rue de Véron, F-17400 St Jean d'Angely (FR).		(74) Mandataire: NONY, Michel; Cabinet Nony & Cie, 29, rue Cambacérès, F-75008 Paris (FR). (81) Etats désignés: AU, BR, JP, US. Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i> <i>Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.</i>
(54) Title: NEW PARTICULATE COMPOSITIONS OF RARE EARTH OXIDE, PREPARATION AND APPLICATION THEREOF (54) Titre: NOUVELLES COMPOSITIONS PARTICULAIRES D'OXYDE DE TERRE RARE, LEUR PREPARATION ET LEUR APPLICATION (57) Abstract Particulate compositions of rare earth oxide, characterized in that the particles are configured like monocrystals of homogeneous size and morphology of which the dimensions are smaller than or equal to 10µm and bigger than 0.05µm, and in that at least 80% of the particles have dimensions which vary in the interval $x \pm 0.2x$, x being the average dimension of the particles of the composition in question, it being understood that the variation interval $0.2x$ is not smaller than 0.1 µm; their preparation and their application particularly to the making of ceramics, abrasives, catalysts or catalytic supports. (57) Abrégé Compositions particulières d'oxyde de terre rare, caractérisées par le fait que les particules se présentent sous la forme de monocristaux de taille et de morphologie homogènes dont les dimensions sont inférieures ou égales à 10µm et supérieures à 0,05µm, et qu'au moins 80% des particules ont des dimensions variant dans l'intervalle $x \pm 0,2x$, x étant la dimension moyenne des particules de la composition considérée, étant entendu que l'intervalle de variation $0,2x$ n'est pas inférieur à 0,1µm; leur préparation et leur application notamment dans la préparation de céramiques, d'agents abrasifs, de catalyseurs ou de supports de catalyseurs.		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	FR	France	ML	Mali
AU	Australie	GA	Gabon	MR	Mauritanie
BB	Barbade	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
BE	Belgique	HU	Hongrie	NL	Pays-Bas
BG	Bulgarie	IT	Italie	NO	Norvège
BJ	Bénin	JP	Japon	RO	Roumanie
BR	Brésil	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CF	République Centrafricaine	KR	République de Corée	SE	Suède
CG	Congo	LI	Liechtenstein	SN	Sénégal
CH	Suisse	LK	Sri Lanka	SU	Union soviétique
CM	Cameroun	LU	Luxembourg	TD	Tchad
DE	Allemagne, République fédérale d'	MC	Monaco	TG	Togo
DK	Danemark	MG	Madagascar	US	Etats-Unis d'Amérique
FI	Finlande				

nouvelles compositions particulières d'oxyde de terre rare, leur préparation et leur application.

La présente invention a pour objet de nouvelles compositions particulières d'oxyde de terre rare, leur préparation et leur application.

On sait que l'obtention d'oxydes de haute pureté sous forme finement divisée constitue un objectif de recherche important dans des domaines techniques divers, en vue de préparer par exemple des céramiques, des abrasifs, des supports de catalyseurs, etc...

On sait que les terres rares sont présentes dans de nombreux minerais et constituent des sous-produits de la préparation de divers métaux. Leur valorisation pose des problèmes techniques et économiques difficiles. En effet, les méthodes d'élaboration conventionnelles des particules d'oxyde font généralement appel soit à des techniques de précipitation, soit à des procédés de type sol-gel. Dans les techniques de précipitation, l'addition de l'agent précipitant conduit à une contamination et donc à une altération de la pureté de l'oxyde obtenu. Dans les techniques sol-gel, la durée d'élaboration est généralement longue et les produits de base utilisés sont onéreux.

En outre, les techniques de calcination qui constituent généralement l'étape finale d'obtention des oxydes apportent des risques supplémentaires de pollution par le milieu environnant et conduisent à l'obtention de particules dont les états de surface sont peu favorables pour certaines applications.

Dans le brevet US n°3.098.708, on a décrit l'obtention de particules d'oxydes de thorium et d'uranium par un procédé hydrothermal consistant à chauffer une solution acide telle qu'une solution chlorhydrique ou sulfurique d'oxyde de ces métaux à une température de 170 à 250°C, sous une pression de 100 à 400 p.s.i. (soit environ $6,5 \cdot 10^5$ à $2,6 \cdot 10^6$ Pa). Dans ce brevet US, il est indiqué que ce procédé est intéressant notamment pour la raison que les terres rares éventuellement présentes ne précipitent pas lors de la mise en oeuvre de ce procédé hydrothermal.

On a maintenant découvert qu'il est possible d'obtenir de fines particules d'oxyde de terre rare sous la forme de microcristallites dont on peut régler à la fois la taille et la morphologie, par un procédé solvothermal consistant à porter le milieu solvant dans des conditions de température et de pression correspondant à la région hypercritique. Ce procédé a permis d'obtenir pour la première fois les oxydes de terre rare sous forme de fines particules ayant des dimensions de l'ordre du micron et ayant une bonne homogénéité de répartition en taille des grains. Ces particules ont une structure de monocristal et sont notamment exemptes de porosités internes.

En outre, on a découvert qu'il est possible, à l'aide d'additifs appropriés, d'orienter la réaction vers l'obtention de grains dont la morphologie peut varier en fonction de l'additif utilisé.

La présente invention a donc pour objet de nouvelles compositions particulières d'oxyde de terre rare, caractérisées par le fait que les particules se présentent sous la forme de monocristaux de taille et de morphologie homogènes dont les dimensions sont inférieures ou égales à $10\mu\text{m}$ et supérieures à $0,05\mu\text{m}$ environ, et qu'au moins 80% des particules ont des dimensions variant dans l'intervalle $x \pm 0,2 x$, x étant la dimension moyenne des particules de la composition considérée, étant entendu que l'intervalle de variation $\pm 0,2 x$ n'est pas inférieur à $\pm 0,1\mu\text{m}$.

Cette dernière condition signifie donc que pour les compositions de particules de dimension moyenne inférieure ou égale à $0,5\mu\text{m}$, au moins 80% des particules ont des dimensions pouvant varier dans l'intervalle $x \pm 0,1\mu\text{m}$. Pour les compositions de particules de dimension moyenne supérieure ou égale à $2\mu\text{m}$ environ, le procédé qui sera décrit ci-après permet d'obtenir des variations dans la gamme $x \pm 0,1 x$ pour au moins 80% des particules.

Grâce au procédé de l'invention, on peut régler la taille des particules et obtenir à volonté des compositions particulières dont la dimension moyenne des particules est inférieure par exemple à $2,5\mu\text{m}$, ou inférieure ou égale à $1\mu\text{m}$, ou même inférieure ou égale à $0,5\mu\text{m}$.

Les particules des compositions de l'invention ont généralement des dimensions supérieures ou égales à $0,1$ micromètre.

L'état microcristallin est caractérisé en ce que la périodicité d'empilement des atomes constituant le matériau, caractéristique de la structure de l'oxyde considéré, est continue au travers de la particule.

La qualité microcristalline peut être contrôlée d'une part par une méthode de diffraction X classique sur cristal (pour les plus gros), d'autre part par une technique de microscopie électronique à haute résolution (pour les plus petits).

Dans la présente demande, on entend par "terres rares" les lanthanides et l'yttrium.

Les compositions de l'invention sont notamment des compositions à base d'oxyde d'yttrium, de lanthane, de cérium, de praséodyme, de terbium, de gadolinium, de néodyme, d'ytterbium, d'euporium, de lutécium, etc...

Parmi les oxydes particuliers selon l'invention, on citera notamment les oxydes CeO_2 , PrO_2 , TbO_2 , Nd_2O_3 , Yb_2O_3 , Y_2O_3 , etc...

Comme indiqué ci-dessus, le procédé de l'invention permet d'orienter la croissance des microcristaux pour obtenir des particules ayant des morphologies spécifiques.

Par exemple, dans le cas de CeO_2 , on peut obtenir soit des particules ayant une forme quasi-sphérique qui peuvent être utilisées notamment dans la préparation de céramiques, soit des particules à arêtes

vives ayant la forme de pseudo-octaèdres qui peuvent être utilisées notamment pour la réalisation d'abrasifs ou de supports de catalyseurs.

L'invention a également pour objet un procédé de préparation des compositions particulières telles que définies précédemment.

5 Ce procédé est principalement caractérisé par le fait que l'on utilise comme produit de départ une source de terre rare dans un milieu liquide, que l'on chauffe dans une enceinte close ledit produit de départ jusqu'à une température et une pression au moins égales respectivement à la température critique et à la pression critique dudit milieu, ou à une
10 température et/ou une pression inférieure mais très proche des valeurs critiques, ladite source de terre rare étant capable de se transformer en oxyde à cette température, que l'on maintient ladite température pendant un temps suffisant, que l'on refroidit rapidement le mélange réactionnel à une température inférieure à 100°C, et le ramène à la pression atmosphérique, puis
15 que l'on sépare les microcristallites obtenus du milieu liquide.

Le temps pendant lequel on maintient le milieu réactionnel à une température au moins voisine de la température critique est un temps suffisant pour obtenir des particules ayant les caractéristiques désirées. Ce temps peut être déterminé dans chaque cas par de simples expériences de routine, et
20 dépend notamment de la température choisie. Il varie généralement de 10 minutes à 1 heure environ.

La source de terre rare peut être tout dérivé de terre rare capable de se décomposer, ou de réagir avec le milieu liquide, pour former l'oxyde correspondant à la température réactionnelle. Comme source de terre rare, on
25 citera en particulier des sels tels que des nitrates. On peut également utiliser d'autres sels minéraux tels que des chlorures en présence d'acide nitrique. On peut également utiliser comme source de terre rare, des sels organiques tels que des acétates ou des oxalates. Parmi les autres sources de terre rare, on citera par exemple les hydroxydes fraîchement précipités.

30 Le milieu liquide utilisé peut être tout liquide ne réagissant pas avec les oxydes de terre rare dans les conditions de température et de pression utilisées. Le milieu liquide doit dissoudre la source de terres rares, non pas nécessairement à la pression ambiante, mais au moins à la pression de la réaction. On sait en effet que la solubilité augmente avec
35 la pression et, pour cette raison, il est possible d'utiliser comme produits de départ des suspensions de sels insolubles tels que des oxalates dont la dissolution à pression élevée est suffisante pour permettre la croissance de microcristallites à partir des germes cristallins d'oxyde formés.

Il faut remarquer en outre que l'utilisation de pressions élevées
40 favorise la solubilisation du produit de départ, et favorise donc la formation

d'un plus grand nombre de germes cristallins d'oxyde.

La concentration de la source de lanthanide est de préférence au moins égale à 1 mole/litre. La seule limite supérieure, pour la concentration, est la limite de solubilité de la source de lanthanide dans les conditions de température et de pression utilisées.

Parmi les liquides utilisables on citera notamment l'eau, les alcools inférieurs tels que le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol, des dérivés carbonylés tels que l'acétone, des solutions d'anhydrides ou d'acides (par exemple des solutions de HCl, SO₂, NO₃H, CH₃COOH, etc...) et leurs mélanges.

On opère généralement en milieu acide, notamment en milieu acide tamponné.

L'utilisation de divers milieux solvants ou de leurs mélanges permet de faire varier la température et la pression critiques.

Lorsque la terre rare possède plusieurs degrés d'oxydation possibles, l'addition d'agents oxydo-réducteurs, sous forme soluble dans le milieu, permet de favoriser, si désiré, l'obtention d'un oxyde particulier. Il faut remarquer à ce propos que dans le cas où la source de terre rare est un nitrate, l'ion nitrate se comporte comme oxydant. Par exemple, si l'on part du nitrate de cérium III, on obtiendra comme produit final l'oxyde de cérium IV (CeO₂) sans qu'il soit nécessaire d'ajouter un agent oxydant.

On opère généralement à température supérieure à 100°C, par exemple à des températures de 200 à 600°C, et à des pressions généralement supérieures à 40 bar, par exemple des pressions de 50 à 2000 bar. On rappelle qu'un bar correspond à une pression de 10⁵ Pa.

L'augmentation de la température réactionnelle augmente la taille des cristallites d'oxyde, ainsi que leur cristallinité.

La vitesse de montée en température peut être variable et dépend de l'inertie thermique du système. Une montée en température relativement rapide favorise l'obtention d'une bonne homogénéité de taille des microcristallites. Par exemple, la vitesse de montée en température peut varier de 10°C à 50°C/minute.

On peut opérer par exemple en introduisant le produit de départ (solution ou suspension) dans une autoclave dont les parois ne réagissent pas avec le milieu liquide utilisé. On peut appliquer, si désiré, une pression initiale additionnelle qui s'ajoutera à la pression résultant du chauffage en milieu clos.

Pour la préparation de petites quantités, on peut également introduire le produit de départ dans une enceinte déformable capable de transmettre les variations de pression, et placer cette enceinte dans l'autoclave remplie d'un liquide qui transmettra à la fois la chaleur et la pression requises.

La durée du procédé n'excède généralement pas 30 minutes.

On a en outre découvert que l'addition au produit de départ de faibles quantités d'espèces ioniques permet d'orienter la croissance cristalline et de maîtriser la morphologie des microcristallites d'oxyde de terre rare obtenus. Par exemple, dans le cas de l'oxyde de cérium, l'addition au produit de départ d'ions fluorure conduit à l'obtention de particules de forme sphéroïdale analogue à celles obtenues par décomposition des nitrates de Ce + IV en l'absence d'additifs anioniques. Par contre, l'addition d'ions tels que les ions carbonate ou hydrogénocarbonate, chlorure, acétate conduit à l'obtention de particules à arêtes vives de forme pseudo-octaédrique.

Les ions (anions, cations) modificateurs de la morphologie, peuvent être ajoutés sous la forme d'acides ou, de préférence, de sels correspondants. Les anions utilisés peuvent être tout anion qui ne donne pas avec la terre rare présente un sel plus insoluble que l'oxyde de cette terre rare. De préférence, les ions modificateurs sont ajoutés sous une forme soluble, et sont choisis tels qu'ils ne donnent pas de sel insoluble avec la terre rare considérée.

Les anions sont ajoutés par exemple sous la forme d'un sel alcalin ou alcalino-terreux. L'addition de tels sels ne provoque pas de contamination décelable des microcristallites obtenus. On retrouve la quasi-totalité de l'additif dans la solution, après séparation en fin de procédé des microcristallites. Les ions modificateurs sont ajoutés par exemple à raison de 1 à 10% en moles par rapport au nombre d'atomes de la terre rare. Les essais effectués n'ont pas fait ressortir de différences notables entre les effets obtenus avec la concentration la plus faible de 1% et la plus élevée de 10%.

L'invention a également pour objet l'utilisation des compositions particulières d'oxyde de terres rares telles que définies ci-dessus, notamment dans la préparation de céramiques, d'agents abrasifs, de catalyseurs, de supports de catalyseurs, etc.....

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois la limiter.

EXEMPLE 1

On introduit une solution aqueuse 1,8M de nitrate de cérium + IV dans un tube d'or que l'on scelle.

Le tube est placé dans une autoclave munie d'un dispositif permettant de faire varier la pression. L'autoclave est remplie d'eau utilisée comme transmetteur de la chaleur et de la pression. Le tube est soumis à une pression de 1 kilobar (10^8 Pa), à une température de 400°C pendant 30 minutes. La montée en température était de l'ordre de 20°C/min. Après 30 minutes, on refroidit rapidement à 40°C de façon à effectuer une trempe. Après retour à la

pression atmosphérique, on extrait le tube de l'enceinte et on constate que le mélange réactionnel contient une phase solide finement divisée. L'analyse de la phase solide par diffraction des rayons X montre qu'il s'agit de microcristallites exclusivement constitués de CeO_2 . L'analyse par microscopie électronique à balayage montre que la taille moyenne des particules est de 0,3 μm avec une bonne homogénéité (supérieure à 80%) de répartition des tailles de particules entre 0,2 et 0,4 μm .

EXEMPLE 2

On utilise comme produit de départ une solution aqueuse 1,8M de nitrate de cérium + III que l'on soumet aux mêmes conditions opératoires qu'à l'exemple 1.

On obtient de fines particules constituées de CeO_2 sous la forme d'octaèdres.

La dimension moyenne des particules est de 0,2 μm .

L'étude des images obtenues par microscopie électronique à balayage montre que plus de 80% des particules ont une dimension comprise entre 0,1 et 0,3 μm .

EXEMPLE 3

On ajoute à une solution aqueuse 1,8 M de nitrate de cérium + IV, 5% en moles de NaF par rapport au nombre de moles de cérium. Cette solution est traitée comme décrit à l'exemple 1. On obtient des grains de forme isotrope. L'étude des clichés de microscopie électronique à balayage montre une grande homogénéité de taille (entre 0,1 et 0,3 μm) et de forme des grains. La dimension moyenne des particules est égale à 0,2 μm environ.

EXEMPLE 4

On utilise comme produit de départ la solution de l'exemple 1, mais on ajoute en outre du carbonate de sodium à raison de 5% en moles par rapport au nombre de moles de cérium. Les conditions opératoires sont celles décrites à l'exemple 1.

On obtient des microcristallites de CeO_2 ayant la forme de pseudo-octaèdres à arêtes vives et ayant une dimension moyenne de 2 μm , avec plus de 80% des particules ayant des dimensions comprises entre 1,8 et 2,2 μm .

EXEMPLE 5

En partant de la solution de l'exemple 1, mais en ajoutant à cette solution 5% en moles de chlorure de sodium (par rapport au nombre de moles de cérium) on obtient, dans les mêmes conditions expérimentales qu'à l'exemple 1,

des cristallites de CeO_2 de forme octaédrique ayant des dimensions moyennes de $1,5 \mu\text{m}$, avec plus de 80% des particules ayant des dimensions comprises entre $1,2$ et $1,8 \mu\text{m}$.

5

EXEMPLE 6

On utilise comme produit de départ la même solution qu'à l'exemple 1, mais on ajoute 5% en moles d'acétate de sodium. Après traitement comme décrit à l'exemple 1, on obtient des microcristallites à arêtes vives de taille homogène (plus de 80% des particules ont des tailles comprises entre $1,2$ et $1,8 \mu\text{m}$) ; dimension moyenne des particules : $1,5 \mu\text{m}$.

10

EXEMPLE 7

On utilise comme produit de départ une solution analogue à celle de l'exemple 1, mais on ajoute en outre 5% en moles d'hydrogénocarbonate de sodium.

15

On obtient des microcristallites de CeO_2 sous la forme d'octaèdres de taille homogène ($0,2 - 0,4 \mu\text{m}$ pour plus de 80% des particules) ; taille moyenne : $0,3 \mu\text{m}$.

20

25

30

35

40

REVENDICATIONS

1. Compositions particulières d'oxyde de terre rare, caractérisées par le fait que les particules se présentent sous la forme de monocristaux de taille et de morphologie homogènes dont les dimensions sont inférieures ou égales à 10 μm et supérieures à 0,05 μm environ, et qu'au moins 80% des particules ont des dimensions variant dans l'intervalle $x \pm 0,2 x$, x étant la dimension moyenne des particules de la composition considérée, étant entendu que l'intervalle de variation $\pm 0,2 x$ n'est pas inférieur à $\pm 0,1 \mu\text{m}$.
2. Compositions selon la revendication 1, caractérisées par le fait que les particules ont une dimension moyenne supérieure ou égale à 2 μm , et qu'au moins 80% des particules ont des dimensions variant dans l'intervalle $x \pm 0,1 x$.
3. Compositions selon la revendication 1 ou 2, caractérisées par le fait que l'oxyde de terre rare est choisi parmi les oxydes d'yttrium, de lanthane, de cérium, de praséodyme, de terbium, de gadolinium, de néodyme, d'ytterbium ou d'euporium.
4. Compositions selon la revendication 3, caractérisées par le fait que l'oxyde de terre rare est CeO_2 .
5. Compositions selon la revendication 4, caractérisées par le fait que lesdites particules ont une forme isotrope ou octaédrique.
6. Procédé de préparation des compositions telles que définies dans l'une quelconques des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que l'on utilise comme produit de départ une source de terre rare dans un milieu liquide, que l'on chauffe dans une enceinte close ledit produit de départ jusqu'à une température et une pression au moins égales respectivement à la température critique et à la pression critique dudit milieu, ou à une température et/ou une pression inférieure mais très proche des valeurs critiques, ladite source de terre rare étant capable de se transformer en oxyde à cette température, que l'on maintient ladite température pendant un temps suffisant, que l'on refroidit rapidement le mélange réactionnel à une température inférieure à 100°C, et le ramène à la pression atmosphérique, puis que l'on sépare les microcristallites obtenus du milieu liquide.
7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé par le fait que la source de terre rare est choisie parmi les nitrates, d'autres sels minéraux en présence d'acide nitrique, des sels organiques et des hydroxydes.
8. Procédé selon la revendication 6 ou 7, caractérisé par le fait que le chauffage est effectué avec une vitesse de montée en température de 10 à 50°C par minute.

9. Procédé selon la revendication 6, 7 ou 8, caractérisé par le fait que le milieu liquide est choisi parmi l'eau, les alcanols inférieurs, les dérivés carbonylés, les solutions d'anhydrides ou d'acides, et leurs mélanges.

5 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 9, caractérisé par le fait que l'on opère à des températures de 200 à 600°C, et à des pressions supérieures à 40 bar ($4 \cdot 10^6$ Pa).

10 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 10, caractérisé par le fait que, pour favoriser l'obtention d'une morphologie particulière des particules, on ajoute au produit de départ de faibles quantités d'espèces ioniques.

12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé par le fait que l'on ajoute lesdites espèces ioniques sous la forme d'acides ou de sels, à raison de 1 à 10% en moles par rapport au nombre d'atomes de terre rare.

15 13. Procédé selon la revendication 11 ou 12, caractérisé par le fait que l'on ajoute les ions modificateurs sous la forme de sels alcalins ou alcalino-terreux.

20 14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 13, caractérisé par le fait que les ions modificateurs sont choisis parmi les fluorures, les chlorures, les carbonates, les hydrogénocarbonates et les acétates.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 14, caractérisé par le fait que le temps pendant lequel on maintient le mélange réactionnel à une température au moins voisine de la température critique varie de 10 minutes à 1 heure environ.

25 16. Utilisation des compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans la préparation de céramiques, d'agents abrasifs, de catalyseurs ou de supports de catalyseurs.

30

35

40

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR87/00024

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) *		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int.Cl. ⁴ C 01 F 17/00; C 30 B 7/00; C 30 B 29/16		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
Int.Cl. ⁴	C 01 F 17/00; C 30 B 7/00; C 30 B 29/16	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched *		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT *		
Category *	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
X	EP.A, 0153227 (RHONE-POULENC S.C.) 28 August 1985 , see claims 1,5,6,7	1,3,4,6,7, 9,10,16
X	EP, A, 0097563 (RHONE-POULENC S.C.) 4 January 1984, see page 8, lines 17-35	1
<p>* Special categories of cited documents: ¹⁰</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"A" document member of the same patent family</p>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search		Date of Mailing of this International Search Report
11 May 1987 (11.05.87)		1st June 1987 (01.06.87)
International Searching Authority		Signature of Authorized Officer
European Patent Office		

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON

INTERNATIONAL APPLICATION NO. PCT/FR 87/00024 (SA 15919)

This Annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 15/05/87

The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A- 0153227	28/08/85	FR-A- 2559754	23/08/85
		AU-A- 3894985	29/08/85
		JP-A- 60239323	28/11/85
EP-A- 0097563	04/01/84	AU-A- 1571583	15/12/83
		JP-A- 59045925	15/03/84
		US-A- 4545923	08/10/85
		CA-A- 1203244	15/04/86
		US-A- 4647401	03/03/87

For more details about this annex :
see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale N° PCT/FR 87/00024

I. CLASSEMENT DE L'INVENTION (si plusieurs symboles de classification sont applicables, les indiquer tous) ⁷		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB CIB⁴: C 01 F 17/00; C 30 B 7/00; C 30 B 29/16		
II. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTÉ		
Documentation minimale consultée ⁸		
Système de classification	Symboles de classification	
CIB⁴	C 01 F 17/00; C 30 B 7/00; C 30 B 29/16	
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où de tels documents font partie des domaines sur lesquels la recherche a porté ⁹		
III. DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS ¹⁰		
Catégorie [*]	Identification des documents cités, ¹¹ avec indication, si nécessaire, des passages pertinents ¹²	N° des revendications visées ¹³
X	EP, A, 0153227 (RHONE-POULENC S.C.) 28 août 1985, voir revendications 1,5,6,7	1,3,4,6,7,9,10,16
X	EP, A, 0097563 (RHONE-POULENC S.C.) 4 janvier 1984, voir page 8, lignes 17-35 -----	1
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>[*] Catégories spéciales de documents cités: ¹¹</p> <p>« A » document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>« E » document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>« L » document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>« O » document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>« P » document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div style="width: 50%;"> <p>« T » document ultérieur publié postérieurement à la date de dépôt international ou à la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>« X » document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive</p> <p>« Y » document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier.</p> <p>« & » document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div>		
IV. CERTIFICATION		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 11 mai 1987		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 01 JUN 1987
Administration chargée de la recherche internationale OFFICE EUROPEEN DES BREVETS		Signature du fonctionnaire autorisé M. VAN HUL

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE RELATIF

A LA DEMANDE INTERNATIONALE NO. PCT/FR 87/00024 (SA 15919)

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche international visé ci-dessus. Lesdits membres sont ceux contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 15/05/87

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevets	Date de publication
EP-A- 0153227	28/08/85	FR-A- 2559754	23/08/85
		AU-A- 3894985	29/08/85
		JP-A- 60239323	28/11/85
EP-A- 0097563	04/01/84	AU-A- 1571583	15/12/83
		JP-A- 59045925	15/03/84
		US-A- 4545923	08/10/85
		CA-A- 1203244	15/04/86
		US-A- 4647401	03/03/87

Pour tout renseignement concernant cette annexe :
voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No. 12/82